

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: JP8048603A

Title: DEODORIZED PREPARATION

Abstracted Patent: JP8048603

Publication Date: 1996-02-20

Inventor(s): IWAMORI AKIRA; others: 05

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Application Number: JP19940241286 19941005

Priority Number(s):

IPC Classification: A01N47/08 ; A01N25/10 ; A01N25/34

Equivalents:

ABSTRACT:

PURPOSE:To obtain a deodorized preparation suppressing volatility, irritation and lacrimatory properties before scattering to soil, rapidly releasing chloropicrin to soil after scattering, having a low-cost and simple manufacturing process.

CONSTITUTION:This deodorized preparation is obtained by mixing a water-soluble organic substance with a biodegradable organic substance and/or fertilizer (e.g. urea or ammonium sulfate) and chloropicrin, sealing and wrapping the formed mixture in a water-soluble and/or biodegradable film having preferably

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48603

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N	47/08			
	25/10			
	25/34	Z		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-241286	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月5日	(72) 発明者	岩森 暁 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-120147	(72) 発明者	成瀬 功 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)6月1日	(72) 発明者	野崎 正平 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無臭化製剤

(57) 【要約】

【構成】 水溶性有機物、生分解性有機物、及び／または肥料にクロルピクリンを混合せしめた後、その生成混合物をガスバリア性を有する水溶性及び／または生分解性フィルムで密封、包装してなる無臭化クロルピクリン製剤。

【効果】 本発明のクロルピクリン製剤は全て土壌散布前においてはその揮発性、刺激性、催涙性が抑えられ、散布後においては速やかにクロルピクリンが土壌中に放出される。また、本発明は、低コストで製造プロセスも簡易であり、かつ自然環境にとって無害な副原料を使用しているので、環境保護の面でも有効なクロルピクリン製剤を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性有機物、生分解性有機物、及び／または肥料にクロルピクリンを混合せしめた後、その生成混合物をガスバリア性を有する水溶性及び／または生分解性フィルムで密封、包装してなる無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項2】 水溶性有機物及び／または生分解性有機物が、単糖、二糖、多糖から選択される糖類、アミノ酸またはその誘導体類、ポリ乳酸、ポリビニルアルコールである請求項1または2記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項3】 水溶性有機物及び／または生分解性有機物が、クロルピクリン吸収能が高い多糖類である請求項1記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項4】 多糖類がとうもろこし澱粉から成る請求項3記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項5】 多糖類が可溶性澱粉から成る請求項3記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項6】 多糖類が α -グルコースが直線状に連なった構造を有する澱粉分解物から成る請求項3記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【請求項7】 肥料が尿素、硫酸の内少なくとも一つを含む請求項1記載の無臭化クロルピクリン製剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クロルピクリンの無臭化、無刺激化製剤に関するものである。更に詳細には、本発明は、生物にとって無害、或いは栄養源として資化できるような水溶性物質、生分解性物質、或いは肥料の組成物を用いた自然環境の保護の面でも有効なクロルピクリンの無臭化、無刺激化製剤を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】クロルピクリンは古くから土壌殺菌剤、殺線虫剤として優れた効果を発揮する農薬として使用されてきているが、常温で液体である本剤は液体のままで使用すると殺菌性、殺線虫性が高いが故にその揮散性、刺激性、催涙性のため、人体にとって悪影響を及ぼす。

【0003】こうしたクロルピクリンの散布時における揮散性、刺激性、催涙性を抑制させることは勿論、製剤の運搬時における安全性の観点からもクロルピクリンを固化させた製剤が必要であり、そのような検討が数多くなされてきた。例えば、クロルピクリンにジベンジリデンソルビトール及びゲル化調製剤とを有機溶媒中で混合、ゲル化させ、ガス不透過性フィルムによって真空包装する方法（特開昭62-192301号公報）、或いはクロルピクリン1重量部に対し、1～5重量部のジ（2-クロロイソプロピル）エーテルを混合する方法（特開昭61-249906号公報）が提案されている。しかしながら、これらクロルピクリン製剤は高価な副原料を使用しており、製造コスト、プロセス等に問題

があった。また、こうした副原料は必ずしも土壤中で分解を受けず、環境保護の面で必ずしも無害なものではなかった。

【0004】また、クロルピクリンを水の存在下に環状デキストリンと接触させることによりクロルピクリンを環状デキストリンへ包接させ、その揮散性を抑えた製剤が提案されているが（特開昭50-89306号公報）、この方法では包接されるクロルピクリンの量が少ないため製剤の有効濃度が十分に上がらず、実用的ではない。更に、クロルピクリンを担体に包接させる場合、担体にクロルピクリンを吸着させるのに時間がかかる。逆に、このような方法で製剤を作成した場合、クロルピクリンが土壤中に揮散、放出されるのにも時間を要し、製剤の速攻性の面でも問題がある。

【0005】次に、液体クロルピクリンを多孔性粒状体に吸収させ、水溶性高分子で被覆する方法が提案されているが（特開平01-172302号公報）、この方法だと、クロルピクリンの吸着にかなりの時間を要することに加え、吸収、ろ過、吸水性有機物によるコーティング、乾燥といった複雑で長い製剤化工程であるといった欠点も有している。また、吸水性有機物にジルコニウム化合物を用いており、必ずしも環境に優しい製剤であるとは言えない。更にまた、2～10mm程度の大きな多孔性粒状体に吸収させているため、特開昭50-89306号公報に記載された製剤と同様、クロルピクリンが土壤中に揮散、放出されるのにも時間を要し、製剤の速攻性の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決した、即ち製剤としての有効成分含量を高くし、製造コストを低くおさえ、製造工程が簡略で、かつクロルピクリン製剤の散布時における揮散性、刺激性、催涙性を抑えた自然環境の保護の面でも有効なクロルピクリン製剤を提供するものである。更に詳しくは、クロルピクリン溶液を固化化させるための担体に水溶性有機物、或いは生分解性有機物、或いは肥料組成物を用いており、特にクロルピクリン吸収量の高い、人畜無害な安価な担体を用いており、土壌の殺菌・殺線虫と同時に土壌の富栄養化を図った製剤を提供するものである。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく検討、研究を重ねた結果、水溶性有機物、生分解性有機物、及び／または肥料にクロルピクリン溶液を添加し混合させた後、その表面をガスバリア性を有する水溶性、或いは生分解性フィルムで密封、包装する、といった方法で解決できることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明は、（1）水溶性有機物、生分解性有機物、及び／または肥料にクロルピクリンを混合せしめた後、その生成混合物をガスバリア性を有する水溶性及び／または生分解性フィルムで密封、包

装してなる無臭化クロロピクリン製剤、(2) 水溶性有機物及び/または生分解性有機物が単糖、二糖、多糖等の糖類、アミノ酸またはその誘導体類、ポリ乳酸、ポリビニルアルコールである(1) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、(3) 水溶性有機物及び/または生分解性有機物が、クロロピクリン吸収能が高い多糖類である

(1) または(2) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、

(4) 多糖類がとうもろこし澱粉から成る(3) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、(5) 多糖類が可溶性澱粉から成る(3) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、

(6) 多糖類が α -グルコースが直鎖状に連なった構造を有する澱粉分解物から成る(3) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、(7) 肥料が尿素、硫酸の内少なくとも一つを含む(1) 記載の無臭化クロロピクリン製剤、に関するものである。

【0009】ここで言う水溶性及び/または生分解性有機物とクロロピクリンの混合とは環状の有機物の中心にクロロピクリンを担持させること(包接)とは異なり、クロロピクリンと水溶性及び/または生分解性有機物を容器中で軽く攪拌して混合する程度のものを言う。従って、通常の包接とは異なり、攪拌後直ちに密封、包装できる形態のものであり、このようなクロロピクリン製剤は散布されると製剤の有効成分が土壤中で速やかに揮散、放出され、クロロピクリン残留性の少ない速攻性のものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。クロロピクリンは融点 -64°C 、沸点 112°C 、比重1.651、の水にほとんど溶解しない無色透明の液体である。本発明においては、このような性質を持つクロロピクリンと水溶性有機物、生分解性有機物及び/または肥料とを混合させた後、その生成混合物をガスバリア性を有する水溶性、或いは生分解性フィルムで密封、包装する。

【0011】本発明で用いられる水溶性有機物或いは生分解性有機物としては、でんぶん及びその誘導体、デキストリン、セルロース及びその誘導体、マンナン、プルラン、キチン、キトサン、グアーガム、キサントガム、アラビアガム、グルコース、スクロース、等の単糖、二糖、多糖類及び、グリシン、セリン等のアミノ酸またはその誘導体類、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、等をあげることができるがこれに限られるものではない。上記のものうち、特にクロロピクリン吸収能が高く、特にこれが50%以上程度の多糖類が好ましい。製剤の有効成分が高いと、製剤の形状が小さくなり、製剤化コストが少なくなる、或いは製剤の運搬コストも低くなる等といった効果を示すのである。我々は、中でも、一部の澱粉、デキストリンは吸収量が高く、残留性も少ないことがわかった。即ち、とうもろこし澱粉、可溶性澱粉は吸収量が高くクロロピクリン無臭化、無刺激化製剤の工業的製法に適していることを見いだした。また、澱粉分解物であるデキストリンに於いても環状デキ

ストリンはクロロピクリン吸収量が少なく、残留性が低いいため、無臭化、無刺激化製剤に用いるには好ましくない一方、 α -グルコースが直鎖状に連なったデキストリンはクロロピクリン吸収量が高く、かつ土壤中での残留性も少なく、クロロピクリン無臭化、無刺激化製剤の工業的製法に適していることがわかった。

【0012】ここで言う α -グルコースが直鎖状に連なったデキストリンは特に限定されるものではないが、好ましくはDE値が2~40程度がよい。分解度の大きなデキストリン、例えば単糖(α -グルコース)、二糖にまで分解されてしまうとクロロピクリン吸収量が低くなり、あまり好ましくない。また、用いられる肥料としては、尿素、硫酸等があげられるが、これらに限られるものではない。

【0013】本発明において用いられる水溶性有機物、生分解性有機物、あるいは肥料は、単独或いは混合して使用され、これらについては特に量の制限はないが、好ましくはクロロピクリンの液体が、見掛け上残存しない程度の量比で、できるだけ担体の量を少なくクロロピクリン溶液と混合させるのがよい。大略、クロロピクリン1重量部に対し、0.01~100重量部、好ましくは0.1~10重量部程度である。この最適な混合量比はクロロピクリンと混合させる水溶性有機物、生分解性有機物あるいは肥料の種類によって異なる。例えば、デキストリンを用いた場合、デキストリンの種類によって異なるが、クロロピクリン8重量部に対しデキストリン5重量部程度の比で混合するのが好ましい。とうもろこし澱粉を用いた場合、クロロピクリン6重量部に対しとうもろこし澱粉5重量部程度の比で混合するのが好ましい。また、尿素を用いた場合、クロロピクリン1重量部に対して尿素2重量部程度の比で混合させるのが望ましい。

【0014】本発明においては、クロロピクリンを上記のごときデキストリン等と数秒~数十秒程度攪拌して均一に混合させた後、クロロピクリンの揮発をできるだけ抑える為に直ちにその混合物を水溶性、或いは生分解性でガスバリア性の高いフィルムによって包み込み、密封、包装する。密封、包装する方法としては、例えば、クロロピクリンを含む混合物をフィルムで包み込み、そのフィルムの周囲を加熱密封装置にて加熱融着させて密封、包装する方法が採用できる。このようなクロロピクリン製剤に関して、特に大きさの制限はないが、散布時の容易性、有効性などから、20~1g、好ましくは10~2g、より好ましくは5g程度のクロロピクリンを含んだ製剤が好ましい。

【0015】用いられるガスバリア性を有する水溶性及び/または生分解性フィルムとして、そのガスバリア性については、酸素ガス透過率が $4000\text{cc/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以下のものであれば、クロロピクリンの刺激臭はほとんど感じられない。更に好ましくはポリビ

5

ニールアルコール（PVA）フィルムなど酸素ガス透過率が $10\text{cc/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 程度以下のものであればクロルピクリンの刺激臭は完全に抑えられる。この様なガスバリア性を有する水溶性及び／または生分解性フィルムの厚みは特に制限はないが、製剤時の包装性から $12.5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $25\sim 50\mu\text{m}$ の厚みが好ましい。かかるフィルムとしてはPVAフィルム（具体的にはハイセロンC、日合フィルム株式会社製）、プルランフィルム（株式会社林原商事社製）等があげられるが、これに限られるものではない。

【0016】こうしてできた製剤を長期間保存させておくためや、輸送するためには、これら密封、包装した製剤をまとめて、実際に使用するまでさらに、ガスバリア性が高く、耐湿性のシートやフィルムで被覆、もしくは密封、包装しておくのが好ましい。このようなフィルムとしては、例えば、酸素ガス透過率が $20\text{cc/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以下であるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）等が好まれる。

【0017】この様にして製造された本発明の製剤は、土壤に施用された後、土壤中の水分や微生物によってフィルムが分解し、例えば水分によってPVAフィルムが分解され、フィルム中のクロルピクリンが放出されることによって土壤が殺菌されると同時にフィルム内のデキストリン等の水溶性有機物、生分解性有機物、或いは尿素等の肥料の各種組成物も放出され、土壤の富栄養化をもたらす。本発明におけるクロルピクリン製剤の使用方法は、通常これらクロルピクリン製剤が使用されている慣例に従い、耕起整地した後に $20\times 20\text{cm}\sim 50\times 50\text{cm}$ ごとに深さ約 $10\sim 20\text{cm}$ 程度の穴をあけ、クロルピクリン 5g 程度を含んだ製剤を投入後、直ちに穴を塞ぎ使用する。また、この様な製剤は、クロルピクリンに限らず、常温で液体である他の催涙性、刺激性、揮発性を有する農薬の製剤化にも使用できる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】肥料の一種である尿素（三井東圧化学株式会社製）2重量部に対し、クロルピクリン1重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロルピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包むことで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を調べた。土壤表面から 15cm の深さの穴を掘り、本製剤を入れ、その上から土壤をかぶせた。24時間経過したときに土壤を掘り起こして本製剤の形態変化を調べたところ、表面のPVAフィルムが溶解し、中のクロルピ

6

クリンが土壤中に放出されていた。

【0019】〔実施例2〕グルコース3重量部に対し、クロルピクリン1重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロルピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロルピクリンが土壤中に放出されていた。

【0020】〔実施例3〕スクロース3重量部に対し、クロルピクリン2重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロルピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロルピクリンが土壤中に放出されていた。

【0021】〔実施例4〕グリシン5重量部に対し、クロルピクリン2重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロルピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロルピクリンが土壤中に放出されていた。

【0022】〔実施例5〕ポリ乳酸7重量部に対し、クロルピクリン2重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロルピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同

7

様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0023】〔実施例6〕PVA粉末7重量部に対し、クロロピクリン3重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0024】〔実施例7〕硫安7重量部に対し、クロロピクリン4重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0025】〔実施例8〕デキストリン3重量部、及び尿素3重量部に対し、クロロピクリン5重量部を混ぜた。この混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるバレックスフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0026】〔実施例9〕とうもろこし澱粉5重量部をガラス製容器に計り取り、クロロピクリン6重量部を添加し、葉さじを用いて直ちに攪拌を開始し、15秒間行った後、直ちにこの混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤の有効成分は52%であった。ここに言う有効成分とは、全製剤重量に対するクロロピクリン重量を意味する。また、本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認めら

8

れなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるゼクロンフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0027】〔実施例10〕可溶性澱粉2重量部をガラス製容器に計り取り、クロロピクリン3重量部を添加し、葉さじを用いて直ちに攪拌を開始し、15秒間行った後、直ちにこの混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤の有効成分は56%であった。ここに言う有効成分とは、全製剤重量に対するクロロピクリン重量を意味する。また、本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるゼクロンフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0028】〔実施例11〕デキストリン（バインデックス#100、DE値=4、松谷化学工業株式会社製）5重量部をガラス製容器に計り取り、クロロピクリン8重量部を添加し、葉さじを用いて直ちに攪拌を開始し、15秒間行った後、直ちにこの混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤の有効成分は59%であった。ここに言う有効成分とは、全製剤重量に対するクロロピクリン重量を意味する。また、本製剤からはクロロピクリンの刺激臭がほとんど認められなかった。本製剤を更にガスバリア性の高いフィルムであるゼクロンフィルム（三井東圧化学株式会社製）により包装、密封することで、室温で1年間、保存、放置しても外観上の変化は認められず、安定であった。また、本製剤の土壤中での放出性を、実施例1と同様の方法で調べた。24時間経過後、PVAフィルムが溶解し、中のクロロピクリンが土壤中に放出されていた。

【0029】〔比較例1〕馬鈴薯澱粉5重量部をガラス製容器に計り取り、クロロピクリン3重量部を添加し、葉さじを用いて直ちに攪拌を開始し、15秒間行った後、直ちにこの混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロロピクリン製剤を作製した。本製剤の有効成分は35%であり、これ以上有効成分含量を上げることは困難であった。これは、馬鈴薯澱粉の吸収能が充分でないためである。

【0030】〔比較例2〕 β -サイクロデキストリン10重量部をガラス製容器に計り取り、クロルピクリン7重量部を添加し、葉さじを用いて直ちに攪拌を開始し、15秒間行った後、直ちにこの混合物をPVAフィルムであるハイセロンC（日合フィルム株式会社製）の袋に入れ、加熱融着し、クロルピクリン製剤を作製した。本製剤の有効成分は40%であり、これ以上有効成分含量を上げことは困難であった。これは、 β -サイクロデキストリンの吸収能が充分でないためである。

【0031】〔試験例1〕予めキュウリつる割れ病菌（*Fusarium oxysporum* f.sp.cucumerinum）で汚染された畑地を耕起し、30cm間隔の千鳥格子状に深さ15*

*cmの穴をあけ、実施例11に記載したクロルピクリン製剤を1個ずつ埋め、穴を塞いだ後、下記対照例と同様に塩化ビニルフィルムで被覆した。対照としてクロルピクリン液剤をそのまま3mlずつ上記と同様にあけた穴の中に注入し、穴を塞いだ後塩化ビニルフィルムで被覆した。21日後に被覆していた塩化ビニルフィルムを取り除いた後、2葉期のキュウリ（品種：相模半白）を移植し、更に30日後キュウリの地際部の導管のキュウリつる割れ病菌による褐変程度を観察することにより被害程度を判定した。結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

表1 キュウリつる割れ病菌に対する効果試験結果

供試薬剤	褐変株率 (%)	薬害	処理時の刺激臭
実施例11の クロルピクリン製剤	2	なし	なし
クロルピクリン液剤	2	なし	あり
無処理地区	94	—	—

【0033】〔試験例2〕予めネコブセンチュウで汚染された畑地を耕起し、30cm間隔の千鳥格子状に深さ15cmの穴をあけ、実施例11に記載したクロルピクリン製剤を1個ずつ埋め、穴を塞いだ後、塩化ビニルフィルムで被覆した。対照としてクロルピクリン液剤をそのまま3mlずつ上記と同様にあけた穴の中に注入し、穴を塞いだ後塩化ビニルフィルムで被覆した。21日後※

※に被覆を取り除いた後4葉期のトマト（品種：世界一）を移植し、更に45日後に土壌を採取した後、ベールマン法（20gの土壌供試、24時間後に分離）により検出されるネコブセンチュウ数を調査した。結果を表2に示した。

【0034】

【表2】

表2 ネコブセンチュウに対する効果試験結果

供試薬剤	土壌からの検出数		薬害	処理時の刺激臭
	処理前	処理後		
実施例11の クロルピクリン製剤	85	2	なし	なし
クロルピクリン液剤	78	6	なし	あり
無処理区	10	90	—	—

【0035】

【発明の効果】本発明により製造されたクロルピクリン製剤は全て土壌散布前においてはその揮発性、刺激性、催涙性が抑えられ、散布後においては速やかにクロルピ

クリンが土壌中に放出される。また、本発明は、低コストで製造プロセスも簡易であり、かつ自然環境にとって無害な副原料を使用しているので、環境保護の面でも有効なクロルピクリン製剤を提供するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 信弘
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 浅野 保
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(7)

特開平8-48603

(72)発明者 下鳥 均

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内